

AQUEOUS PHOSPHATING COMPOSITION AND PROCESS FOR METAL SURFACES

Patent Number: WO9832894

Publication date: 1998-07-30

Inventor(s): KAWAKAMI MASAHIKO (JP); KOBAYASHI NAOYUKI (JP); OYAMA KAZUYUKI (JP)

Applicant(s): KAWAKAMI MASAHIKO (JP); KOBAYASHI NAOYUKI (JP); OYAMA KAZUYUKI (JP); HENKEL CORP (US)

Requested Patent: JP10204649

Application Number: WO1998US00903 19980122

Priority Number (s): JP19970011357 19970124

IPC Classification: C23C22/07

EC Classification: C23C22/18B2, C23C22/36D2, C23C22/12, C23C22/17, C23C22/36B, C23C22/36D

Equivalents: CA2277967, EP0966554 (WO9832894), A4

Cited patent(s): US5236565

Abstract

An aqueous zinc phosphate conversion coating that contains 5 to 50 g/L of phosphate ions, 0.2 to 10 g/L of zinc ions, and 0.5 to 4.0 g/L as hydroxylamine of a hydroxylamine source, and also: (1) contains 0.01 to 5.0 g/L polycarboxylic acid or salt thereof and/or starch phosphate; or (2) has a zinc ions/phosphate ions weight ratio below 0.27 and a zinc ions concentration of at least 2.0 g/L forms high quality zinc phosphating coatings on metal surfaces even if the surfaces have not been previously conditioned by contact with a dispersion of colloidal titanium.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-204649

(43) 公開日 平成10年(1998)8月4日

(51) Int.Cl.⁶
C 23 C 22/12

識別記号

F I
C 23 C 22/12

審査請求 未請求 請求項の数6 O.L (全8頁)

(21) 出願番号 特願平9-11357

(22) 出願日 平成9年(1997)1月24日

(71) 出願人 000229597
日本バーカライジング株式会社
東京都中央区日本橋1丁目15番1号
(72) 発明者 河上 正彦
東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本
バーカライジング株式会社内
(72) 発明者 小林 直行
東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本
バーカライジング株式会社内
(72) 発明者 大山 和幸
東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本
バーカライジング株式会社内
(74) 代理人 弁理士 村井 卓雄

(54) 【発明の名称】 金属表面のりん酸塩処理水溶液及び処理方法

(57) 【要約】

【課題】 表面調整工程の有無に関わらず金属表面に高品位なりん酸塩皮膜を形成しうる処理液を提供する。

【解決手段】 りん酸イオンを5~50g/L、亜鉛イオンを0.2~10g/L、ヒドロキシルアミン源をヒドロキシルアミン量として0.5~4.0g/Lを含有し、(1)ポリカルボン酸もしくはその塩及び/またはん酸澱粉を0.01~5.0g/Lを含有するか、あるいは(2)亜鉛イオン/りん酸イオンの重量比が0.27未満であるりん酸亜鉛系水溶液を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 りん酸イオンを5～50g/Lと、亜鉛イオンを0.2～10g/Lと、ヒドロキシルアミン源をヒドロキシルアミン量として0.5～4.0g/Lと、及び、ポリカルボン酸、その塩及びりん酸澱粉からなる群から選択された少なくとも1種以上を0.01～5.0g/Lとを含有する金属表面のりん酸塩処理水溶液。

【請求項2】 前記ポリカルボン酸がクエン酸またはその塩である請求項1記載の金属表面のりん酸塩処理水溶液。

【請求項3】 りん酸イオンを5～50g/L、亜鉛イオンを2g/Lを越え10g/L、ヒドロキシルアミン源をヒドロキシルアミン量として0.5～4.0g/Lを含有し、かつ亜鉛イオン/りん酸イオンの重量比が0.27未満である金属表面処理用りん酸塩処理水溶液。

【請求項4】 第1鉄イオン、ニッケルイオン、マンガンイオン、硝酸イオン、及びフッ素イオン及び錯フッ化物イオンからなる群から選ばれた少なくとも1種を更に含む請求項1から3までの何れか1項記載のりん酸塩処理水溶液。

【請求項5】 請求項1から3までの何れか1項記載のりん酸塩水溶液を、チタンコロイドを含む処理液で表面調整されていない金属材料の表面に接触させてその表面に化成皮膜層を形成させることを特徴とする金属表面のりん酸塩処理方法。

【請求項6】 亜鉛イオンと、りん酸イオンと、及びヒドロキシルアミン源とを、それらの合計濃度を少なくとも1.5重量%に調整して含有する水溶液からなる補給用組成物を、前記処理液に補給することを含む請求項5記載の金属表面のりん酸塩処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、金属表面にりん酸亜鉛系皮膜を形成する処理液及び処理方法に関するものである。本発明は、特に鉄鋼に対してその効果を發揮するが、鉄鋼以外にも亜鉛及びその合金、アルミニウム及びその合金を含む各種材料にも適用可能である。

【0002】

【従来の技術】 りん酸亜鉛系処理は、鉄鋼などの金属の防錆、塗装下地、または鍛造や伸線における潤滑を目的として実施される。その処理方法は、被処理物を、適正な温度、適正な時間で、処理液に接触させることによって行われる。接触方法は、浸漬法やスプレー法が一般的であり、通常は以下の工程で実施されている。

(1) 洗浄

(2) 表面調整

(3) りん酸塩化成処理

(4) 後処理

通常は各工程の間に水による洗浄を行って、前工程の物質が次の工程に持ち込まれないようにしている。但し、通常は(2)と(3)の間には水洗工程は設けない。

【0003】 (1)の洗浄は被処理物に付着した油等を除去し、後工程の処理を円滑に行うために実施される。洗浄に際しては通常アルカリ系の洗浄剤が用いられる。

(2)の表面調整は、被処理物をチタンコロイドを含む処理液に接液させる工程であり、りん酸塩化成処理時の皮膜形成反応を大幅に助長する機能を有し、短時間で均一且つ緻密な皮膜を形成させることができる。この表面調整工程は、自動車用材料の塗装下地として塗装密着性、耐食性が求められる高品位なりん酸塩皮膜を得るには必須の工程である。

【0004】 (3)のりん酸塩化成処理は、その目的に応じて種々の処理液組成、処理条件で実施されている。例えば、自動車関連の塗装下地処理としては、りん酸亜鉛系処理液に含まれる成分は、りん酸イオン、亜鉛イオン及びその他のニッケル、マンガン等の金属イオンが含有され、これらが最終皮膜に所定の特性を付与している。他の成分としては硝酸塩、亜硝酸塩、塩素酸塩、フルオロホウ酸塩、または硅フッ化物などが典型的なものである。近年、処理温度の低温化が図られ、現在は、処理温度40～50°C、処理時間1.5～3分程度で行われている。また、処理方式としては浸漬処理が多い。

(4)の後処理工程は、例えば、防錆性、塗装密着性等の向上を目的として行われる。後処理剤としては、6価クロムを含有するものや、クロムを含有しない処理液が使用される。この工程も目的、用途によっては省略される。

【0005】 ところで、鉄鋼用の塗装下地として高品位なりん酸亜鉛系化成皮膜の評価方法としては、(1)化成外観、(2)皮膜重量、(3)P/P+H比などがある。化成外観が良好な条件として以下の項目が必要となる。まず、錆、ブルーカラー、及びスケなどの化成皮膜欠損部が無ないこと。次に、柱状及び/または粒状の結晶質の皮膜であり、その大きさが1～5μm程度の微細結晶であることが望ましい。また、皮膜重量は、通常1～3g/m²程度が望ましい。P/P+H比は、X線によるホバイト(りん酸亜鉛、Hopeite) [020]

40 面の回折強度I_hとフォスフォフィライト(りん酸亜鉛鉄、Phosphophyllite) [100]面の回折強度I_pを測定し下式で算出した値であり、鉄鋼用塗装下地のりん酸亜鉛系皮膜の特性値として広く知られている。一般的にはP/P+H比が0.8～1が良好な化成皮膜とされている。

$$P/P+H = I_p / (I_p + I_h)$$

【0006】 特開平1-123080号に記載されている被覆溶液で使用されている促進剤は硫酸ヒドロキシルアミン(HAS)であり、これを使用することによって得られる皮膜の形態を、小板状から柱状及び/又は粒状

50

構造に広範囲の亜鉛濃度について、変更しようとしている。Ni及びMnが一般に追加イオンとして言及されているものの、その量を特定する記載は説明中にも実施例にもない。上記の特許はさらにりん酸亜鉛溶液中に硫酸ヒドロキシルアミンを含有する他の比較的多くの特許を記載し、さらに酸化剤を含有する特許を米国特許第2743204号及び第2298280号を含めて記載している。さらに、化成処理前には金属表面をチタンコロイド含有表面調整剤で処理している。

【0007】特開平1-123080号に示される化成処理液では、適正な化成皮膜を得るための、処理液中に許容される亜鉛濃度範囲を広げるためにヒドロキシルアミン源が添加されている。ここで亜鉛濃度範囲は亜鉛とりん酸イオンの比率で表示され、亜鉛/りん酸イオンの重量比0.27以下であるが、亜鉛濃度自体は0.02~0.2重量%でありこれは、ほぼ0.2~2g/Lに相当する。

【0008】特開平5-195245号に記載されているりん酸塩化成処理液は硫酸ヒドロキシルアミン(HAS)、Niイオン及びマンガンイオンを含有するものである。この公報においても化成処理前にはチタンコロイド含有液で表面調整を行なっている。特開平5-195245号に示される処理液は、特開平1-123080号の処理液において、亜鉛イオン/りん酸イオンの重量比を更に望ましい範囲の約1/2.5~1/1.0に規定するとともに、ニッケルイオンとマンガンイオンを必須成分とし、それらの含有量をニッケルイオン0.02~0.15重量%、マンガンイオン0.02~0.15重量%に規定し、さらに亜鉛イオン/(マンガンイオン+ニッケルイオン)の重量比を約1/1.5~1/0.5に規定している。

【0009】特開平5-195246号に記載されているりん酸塩化成処理液は、単純及び錯フルオライド、鉄用キレート化剤、燐酸イオン、ヒドロキシルアミン源並びに水溶性ニトロ芳香族有酸化合物、モリブデン酸塩、及びタンクステン酸から選ばれた酸化剤との組み合わせを含み、種々の金属材料表面に、耐腐食性にすぐれた燐酸塩化成被膜を、従来使用されているような2倍以上の金属イオンを必要とせずに、効率よく形成することができるものである。この処理液はコロイド性チタン化合物を含有することもあり、この場合は化成処理と表面調整を一つの工程で行うことができる。

【0010】前記で引用した公開特許には表面調整工程省略に関する記述は無く、むしろ表面調整工程を入れることが望ましい旨の記載がある。更に、本発明者らが調査した結果、前記特開平1-123080号、特開平2-195246号の化成処理液は表面調整工程を省略しても化成皮膜は得られるものの、塗装下地としての高品位な化成皮膜を得るためにには不十分なことが判明した。この問題の解決のため鋭意検討を重ねた結果、①ヒドロ

キシルアミンに加えて、ポリカルボン酸(塩)及び/又はりん酸でん粉を併用するか、あるいは②化成処理液に含まれる最適な亜鉛イオンの濃度とヒドロキシルアミン濃度を設定することで、表面調整工程を省略しても高品位なりん酸亜鉛系化成皮膜が安定して得られることを見いだし、本発明を完成した。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明は、表面調整工程の有無に関わらず金属表面に高品位なりん酸塩皮膜を形成しうる処理液及び処理方法を提供しようとするものである。例えば自動車用鋼板の塗装下地に代表される高品位な化成皮膜の形成が要求される場合のりん酸塩処理においては、従来は、チタンコロイドを含有する処理液を用いた表面調整工程は不可欠である。しかしながら、この表面調整工程を省略しても高品位な化成皮膜の形成が得られる化成処理液が提供されるならば、化成処理設備の省スペース化が図られるとともに、表面調整処理液の液管理の労力が不要となる利点がある。さらに本発明は、具体的には、主として鉄鋼表面の塗膜、ゴム、プラスチック等との密着性及び耐食性を要求された部品に対し、表面調整工程を省略した場合でも高品位なりん酸亜鉛系皮膜を形成する方法を提供するものである。なお、本発明で得られるりん酸亜鉛系皮膜は塗装下地としての用途以外にも、例えば、鉄鋼表面と、樹脂フィルム、ゴム等との接着下地としても適用可能である。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の第一に係るりん酸亜鉛系水溶液は、りん酸イオンを5~50g/Lと、亜鉛イオンを0.2~10g/Lと、ヒドロキシルアミン源をヒドロキシルアミン量として0.5~4.0g/Lと、及びポリカルボン酸及びその塩もしくはりん酸澱粉の中から選択される少なくとも1種以上を0.01~5.0g/Lとを含有する金属表面処理用りん酸亜鉛系水溶液である。

【0013】ヒドロキシルアミン源は、りん酸塩処理液の化成性を向上させる働きを持つ。即ち、ヒドロキシルアミン源は表面調整工程の省略を可能にする一成分である。本発明の皮膜処理液中に添加するヒドロキシルアミン源は特に限定されず、例えばヒドロキシルアミンの塩もしくは錯塩であり、具体的には、ヒドロキシルアミンのりん酸塩、硝酸塩、硫酸塩、またはこれらの混合物が望ましい例である。本発明のヒドロキシルアミンの量は添加したヒドロキシルアミン源をヒドロキシルアミン量に換算して表示する。例えば硫酸ヒドロキシルアミンをヒドロキシルアミン源とし10g/L添加した場合、ヒドロキシルアミン量は4.0g/Lとなる。適正なヒドロキシルアミン源の配合量は、ヒドロキシルアミン量として0.5~4.0g/Lである。この範囲より低い濃度の場合は効果が無く、表面調整工程無しでは化成不良

が生じる。また、4.0 g/Lを越えるとブルーカラー等の不具合が生じ易い。

【0014】ポリカルボン酸及び/またはその塩もしくはりん酸塗粉は、りん酸亜鉛系処理液に配合されることによって、化成皮膜重量を制御し、化成皮膜結晶の粗大化を抑制し、高品位なりん酸亜鉛系化成皮膜を形成する効果がある。ただし、配合量が5 g/Lを越える場合は逆に化成性を阻害する。ポリカルボン酸とは1分子中に2つ以上のカルボキシル基を有する物質のことであり、本発明の場合は2つ以上のカルボキシル基を有し、且つ、水酸基を有するオキシカルボン酸も含まれる。ポリカルボン酸の代表例としては、例えば、クエン酸、酒石酸、琥珀酸、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸などがあり、これらの塩としてはナトリウム、カリウム、アンモニウム、鉄アンモニウムなどの塩がある。

【0015】本発明の第二に係るりん酸亜鉛系水溶液は、りん酸イオンを5~50 g/L、亜鉛イオンを2~10 g/L、ヒドロキシルアミン源をヒドロキシルアミン量として0.5~4.0 g/Lを含有し、かつ亜鉛イオン/りん酸イオンの重量比が0.27未満である、金属表面処理用りん酸亜鉛系水溶液である。この処理液を用いると、温度40~50°C、処理時間1分以上で、主として粒状及び/または柱状結晶質りん酸亜鉛鉄からなる高品位なりん酸亜鉛系皮膜が得られる。なお、処理方式としては、浸漬方式、スプレー方式のいずれでも可能である。

【0016】本発明の第二に係るりん酸亜鉛系水溶液において、りん酸イオン濃度は5~50 g/Lであり、5 g/L未満では十分な化成皮膜が得られず、50 g/Lを越えると化成皮膜は得られるが薬剤の持ち出し等の消費量が増えるため経済的でない。亜鉛イオン濃度は、2~10 g/Lが適正である。亜鉛イオン濃度が2 g/L未満の場合は表面調整工程を省略しても化成皮膜を得ることはできるが、皮膜のスケ等が発生し易い。亜鉛イオン濃度が10 g/Lを越える場合は、得られる化成皮膜重量が多すぎて塗装下地皮膜としては適切でない。ヒドロキシルアミン源の種類及び含有量範囲は第一発明の場合と同じである。亜鉛イオン/りん酸イオンの重量比は0.27未満が適正である。0.27を越えると化成処理液に沈殿が発生し処理液の安定性が損なわれるばかりでなく、正常な化成皮膜が得られない。

【0017】本発明の第一及び第二に係るりん酸亜鉛系水溶液は、第1鉄イオンを含有することも可能である。第1鉄イオンを含有することによって化成処理性が向上する効果がある。しかしながら、第1鉄イオンは被処理物の鉄鋼が化成処理液でエッチングされることによって供給されるため、通常は意識的に処理液に配合しなくてもある程度の第1鉄イオンは含有される。また、化成処理性の更なる向上や、化成皮膜の更なる高品位化を目的として、ニッケルイオン、マンガンイオン、硝酸イオ

ン、フッ素イオン、錯フッ化物イオンからなる群から選ばれた少なくとも1種を更に含有させることも可能である。これら第1鉄イオン、ニッケルイオン、マンガンイオン、硝酸イオン、フッ素イオン、錯フッ化物イオンの濃度は0.01~5 g/Lの範囲であることが好ましい。薬剤の補給法としては、亜鉛イオンと、りん酸イオンと、及びヒドロキシルアミン源と、それらの合計濃度を少なくとも15重量%に調整して含有する水溶液からなる補給用組成物を使用して、処理液に補給することが好ましい。

【0018】

【実施例】

<第一発明の実施例>本発明の効果を確認するため以下の実験を行った。供試材としては板厚0.8 mm、70 mm×150 mmの冷延鋼板を用い、表1に示す化成処理液で化成処理を行い、皮膜特性を調査した。また、化成処理後の試験板を、下記の方法で塗装し塗板性能を調査した。

【0019】化成処理工程

20 (1) 脱脂 [ファインクリーナーL4460 (日本バーカライジング(株)製アルカリ脱脂剤)]

43°C 120秒 スプレー

(2) 水洗 [水道水]

常温 30秒 スプレー

(3) りん酸亜鉛系化成処理

図1(表1)に示す組成の各処理液及び処理条件で処理した。

43°C 120秒 浸漬処理

(4) 水洗 [水道水]

30 常温 30秒 スプレー

(5) 脱イオン水洗 [脱イオン水(電導度: 0.2 μS/cm)]

常温 20秒 スプレー

(6) 水切り乾燥 110°C 180秒

【0020】塗装

40 (1) 電着塗装 [GT-10B (関西ペイント(株)製カチオン電着塗料)]

浴温: 28°C、電圧: 200V、通電時間: 180秒、膜厚: 20 μm、焼き付け: 170°C、20分保持

(2) 中塗り塗装 [TP-65 8160 (関西ペイント(株)製メラミンアルキッド系塗料)]

膜厚: 40 μm、焼き付け: 140°C、20分保持

(3) 上塗り塗装 [NEO6000 D40 (関西ペイント(株)製メラミンアルキッド系塗料)]

膜厚: 40 μm、焼き付け: 140°C、20分保持

【0021】化成皮膜の評価方法

(1) 皮膜外観

目視にて外観を評価した。

(2) 皮膜重量

50 無水クロム酸50 g/L水溶液にて剥離したのち、剥離

7
前後の重量差より算出。

(3) 皮膜結晶サイズ、皮膜形状

走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製品）にて皮膜形状を観察し、結晶の大きさを μm 単位で測定。

(4) $P/P+H$ 比

X線回折装置（理学電気（株）ガイガーフレックス2028型）にてフォスフォフィライト（100）面とホバイト（020）面の回折強度を測定した。

【0022】塗装板の評価方法

(1) 塗膜密着性試験（耐水2次密着性試験）

電着塗装まで施した試験板を、40°Cの脱イオン水に240時間浸漬し、浸漬から取りだした試験板に鋭利なカッターで鋼板素地に達するまでカット傷を入れた。カット傷はまず11本の平行線を1mm間隔で引き、次いでこれらに直交する11本の平行線を1mm間隔で引き、100個のゴバン目状カット傷を入れた。これをセロハンテープ剥離し、50%以上剥離した升目の個数を数えた。

(2) 塩水噴霧試験

電着塗装まで施した試験板に鋭利なカッターで鋼板素地に達するまでクロススクラッチを入れ、5%塩水噴霧

（JIS-Z-2371）を1000時間行い、スクラッチに沿って生じた両側塗膜の膨れ幅（mm）で表示した。

(3) 塩水散布暴露

上塗り塗装まで施した試験板に鋭利なカッターで鋼板素地に達するまでクロススクラッチを入れ、神奈川県平塚市で3ヶ月間暴露した。なお、暴露期間は1回/週の頻度で試験板に5%食塩水を散布した。評価はスクラッチに沿って生じた両側塗膜の膨れ幅（mm）で表示した。

【0023】化成処理板の評価結果

化成処理板の評価結果、及び塗装板の評価結果を図2（表2）に示した。表2のように、本発明は皮膜外観、皮膜重量、皮膜結晶サイズ、皮膜結晶形状、 $P/P+H$ の全てにおいて良好な皮膜特性結果を示し、且つ、表面調整工程を行わなくても優れた塗装性能を有することが確認された。

【0024】<第二発明の実施例>供試材としては板厚0.8mm、70mm×150mmの冷延鋼板を用い、

10 実施例1と同様の化成処理を図3（表3）に示す処理液を用いて行い、皮膜特性を調査した。また、化成処理後の試験板を、実施例1と同様の方法で塗装性能を調査した。

【0025】実験結果

各処理板の皮膜特性結果を図4（表4）に示した。本発明は化成外観、皮膜形状、結晶サイズ、皮膜重量、 $P/P+H$ 比において高品位な化成皮膜を得た。

【0026】

【発明の効果】表1～4に示すように、本発明は表面調整工程を省略しても高品位な化成皮膜が形成されることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1において使用したりん酸亜鉛処理液組成を示す図表（表1）である。

【図2】実施例1における処理結果を示す図表（表2）である。

【図3】実施例2において使用したりん酸亜鉛処理液組成を示す図表（表3）である。

【図4】実施例1における処理結果を示す図表（表4）30 である。

【図1】

表1. 处理液組成および処理条件

りん酸亜鉛処理液組成

	りん酸イオン (g/L)	ヒドロキシルアミン量1) (g/L)	亜鉛イオン (g/L)	ニッケルイオン (g/L)	マンガンイオン (g/L)	第1鉄イオン (g/L)	フッ素2) (g/L)	添加物 (g/L)
実施例1	1.5	2	2	0	0	0	0	クエン酸鉄アンモニウム 2.0
実施例2	1.5	2	2	1	0	0.01	0.2	クエン酸鉄アンモニウム 2.0
実施例3	2.0	4	5	1	0.5	0.01	0.2	クエン酸鉄アンモニウム 2.0
実施例4	1.5	2	2	1	0	0.01	0.2	酒石酸カリウム 2.0
実施例5	1.5	2	2	1	0	0.01	0.2	琥珀酸カリウム 2.0
実施例6	1.5	2	2	1	0	0.01	0.2	りん酸澱粉 1.0
実施例7	1.5	2	2	1	0.5	0.01	0.2	クエン酸 2.0
比較例1	1.6	0	2	1	0	0.01	0.2	- 0
比較例2	1.5	0.4	2	1	0	0.01	0.2	りん酸澱粉 1.0
比較例3	1.5	5.0	2	1	0	0.01	0.2	りん酸澱粉 1.0
比較例4	1.5	2	2	0	0	0.01	0.2	- 0
比較例5	1.5	2	2	1	0	0.01	0.2	- 0

1) ヒドロキシルアミン源: 硫酸ヒドロキシルアミン ($(\text{NH}_3\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$) で添加。2) フッ素: フッ化水素酸 (HF) で添加。

【図2】

表2. 皮膜特性および塗装試験結果

	皮膜特性評価結果					塗装性能評価結果		
	化成外観	皮膜形状	皮膜重量 (g/m ²)	結晶サイズ (μm)	P/P+H比	塗膜密着性 (/100)	塩水噴霧 (mm)	塩水散布 (mm)
実施例1	良好	粒状	2.6	2~3	0.95	0	1.5	0.4
実施例2	良好	粒状	2.4	2~3	0.94	0	1.4	0.3
実施例3	良好	粒状	2.4	2~3	0.95	0	1.3	0.3
実施例4	良好	粒状	2.5	2~3	0.95	0	1.3	0.3
実施例5	良好	粒状	2.5	2~3	0.94	0	1.3	0.4
実施例6	良好	粒状	2.5	2~3	0.96	0	1.4	0.3
実施例7	良好	粒状	2.5	2~3	0.94	0	1.3	0.3
比較例1	皮膜未析出	結晶未析出	-	-	-	75	2.9	2.5
比較例2	皮膜未析出	結晶未析出	-	-	-	70	3.6	2.3
比較例3	アールガラ	結晶未析出	-	-	-	30	3.0	2.4
比較例4	良好	粒状	2.9	3~4	0.95	0	2.0	0.6
比較例5	良好	粒状	2.9	3~4	0.95	0	1.8	0.5

【図3】

表3. 处理液組成および処理条件

	りん酸 亜鉛 处理液組成							
	りん酸 イオン (g/L)	マンガン イオン (g/L)	亜鉛 イオン (g/L)	ニッケル イオン (g/L)	マンガン イオン (g/L)	第1鉄 イオン (g/L)	フッ素 (g/L)	亜鉛付 りん酸化
実施例8	17	1.2	4	0	0	0	0	0.24
実施例9	17	1.2	4	0	0	0.01	0.2	0.24
実施例10	20	1.2	5	1	0	0.01	0.2	0.25
実施例11	25	-2.8	5	1	0	0.01	0.2	0.20
実施例12	15	1.2	2	1	0	0.01	0.2	0.13
実施例13	30	1.2	7	1	0	0.01	0.2	0.23
実施例14	20	1.2	5	1	0.5	0.01	0.2	0.25
比較例6	17	0.4	4	0	0	0.01	0.2	0.24
比較例7	35	4.8	8	1	0	0.01	0.2	0.23
比較例8	15	1.2	1	1	0	0.01	0.2	0.07
比較例9	40	1.2	11	1	0	0.01	0.2	0.28
比較例10	15	4.8	3	1	0	0.01	0.2	0.20

1) ヒドロキシルアミン源: 脱脂ヒドロキシルアミン ($(\text{NH}_2\text{OH})_n \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) で添加

2) フッ素: フッ化水素酸 (HF) で添加

〔図4〕

表4. 被膜特性および塗装試験結果

	皮膜特性評価結果						塗装性能評価結果		
	化成外観	皮膜形状	皮膜重量 (g/m ²)	結晶サイズ (μm)	P/P+母比	塗膜密着性 (/100)	塗膜厚さ (mm)	塗膜散布 (mm)	
実施例8	良好	粒状	3.0	4~5	0.95	0	2.0	0.5	
実施例9	良好	粒状	2.9	3~4	0.94	0	1.8	0.4	
実施例10	良好	粒状	2.9	3~4	0.96	0	1.6	0.4	
実施例11	良好	粒状	3.0	4~5	0.94	0	2.1	0.4	
実施例12	良好	粒状	3.0	3~4	0.97	0	1.8	0.5	
実施例13	良好	粒状	3.0	3~4	0.94	0	1.9	0.4	
実施例14	良好	粒状	2.8	3~4	0.95	0	1.8	0.3	
比較例6	皮膜未折出	結晶不折出	—	—	—	70	4.5	2.5	
比較例7	良好	粒状~葉状	12.0	10~11	0.94	10	2.5	0.7	
比較例8	被膜不完全	粒状	1.4	5~6	0.95	5	3.0	0.6	
比較例9	良好	粒状~葉状	10.7	9~10	0.93	40	3.8	0.8	
比較例10	—	結晶不折出	—	—	—	36	4.3	2.2	